



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 13 949 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 13 949.3
㉑ Anmeldetag: 28. 4. 93
㉒ Offenlegungstag: 3. 11. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 11 D 1/825
C 11 D 1/83
// (C11D 1/825,3:12,
3:08,3:386,3:39,1:02,
3:10,3:37,3:36,9:02,
3:26,3:20)C11D
11/00,D06L 1/12,3/02

DE 43 13 949 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Poethkow, Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Upadek,
Horst, Dr., 40878 Ratingen, DE; Kottwitz, Beatrix, Dr.,
40593 Düsseldorf, DE

㉖ Pulverwaschmittel mit ökologisch unbedenklichem Buildersystem, spezieller Tensidkombination und Lipase

㉗ Waschmittel, die feinteiligen, hydratisierten Zeolith, Alkalisilikat, 1 bis 10 Gew.-% niedrigethoxylierte, nichtionische Tenside, 1 bis 10 Gew.-% höherethoxylierte, nichtionische Tenside und Lipase, gegebenenfalls anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive und Enzyme enthalten, weisen verbesserte Handhabbarkeit unter Beibehaltung der Leistungskraft des Waschmittels auf.

DE 43 13 949 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel, das Zeolith und Alkalisilikat als Builder sowie Tenside, Lipase und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthält.

5 In der Praxis werden als Phosphatsubstitute in Wasch- und Reinigungsmitteln vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, und zur Reduzierung von Inkrustationen Mischungen von Zeolith mit Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten sowie polymeren Polycarboxylaten verwendet. Dazu kommen noch Komplexbildner wie die Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA), der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und der Phosphorsäuren. Die meist selektiv wirkenden Komplexbildner haben die Aufgabe, Schwermetallionen, die schon in Spuren eine sehr negative Auswirkung auf den Waschvorgang, insbesondere auf den Bleichvorgang, haben können, zu eliminieren. 10 (Ullmann, 1987, Vol. 8, S. 351–354). Von den Phosphonaten ist bekannt, daß sie auch der Ausfällung schwer löslicher Calciumsalze und somit der durch schwer lösliche Calciumsalze hervorgerufenen Inkrustation und der Vergrauung des Gewebes entgegenwirken ("Einsatz von Phosphonaten in flüssigen Vollwaschmitteln", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115. Jahrgang (1989) D. S. 508–511). Schließlich bewirkt der kombinierte Einsatz von Phosphonaten und Copolymeren auf Basis der Acrylsäure und Maleinsäure im Vergleich mit Formulierungen, die nur einen dieser beiden Bestandteile enthalten, einen höheren Weißgrad der Textilien ("Einsatz von Phosphonaten in Haushaltswaschmitteln mit niedrigem Phosphorgehalt (1%)", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114. Jahrgang (1988), S. 756–760).

Die europäische EP 0 291 869 beschreibt phosphatfreie Gerüststoffkombinationen (Buildersysteme) aus Zeolith, Aminoalkanpolyphosphonat und/oder polymeren Polycarboxylaten sowie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP), wobei bestimmte Gewichtsverhältnisse der letzten drei Komponenten einen Synergismus bezüglich der Verhinderung der Ausbildung von Faserinkrustationen zeigen.

Als Substitute bzw. als Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind auch kristalline, schichtförmige Natriumsilikate beschrieben worden. So offenbart die europäische EP 164 514 eine phosphatfreie Gerüststoffkombination, die hauptsächlich kristalline Schichtsilikate der Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Diese Schichtsilikate können als Wasserenthärtungsmittel sowohl separat als auch in Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit anderen Gerüststoffen wie Phosphaten, Zeolith, weiteren Silikaten, Phosphonaten und Polycarboxylaten eingesetzt werden.

30 So sind zum Beispiel aus den europäischen Patentanmeldungen EP 337 217 und EP 337 219 Gerüststoffkombinationen für Waschmittel bekannt, die kristalline Schichtsilikate und gegebenenfalls Phosphate und Polycarboxylate wie Citrate, Glyconate, NTA und/oder Iminodiacetate, aber keinen Zeolith enthalten. In der europäischen Patentanmeldung EP 405 122 wird eine Builderkombination für Textilwaschmittel angegeben, wobei diese aus einem Gemisch aus Zeolith und kristallinem Natriumschichtsilikat in einem Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4 besteht.

35 Als weiterer Bestandteil bei Waschmitteln sind auch Enzyme bekannt, wie z. B. Lipase. So wird z. B. in der europäischen Patentanmeldung EP 468 102 ein Waschmittel beschrieben, das Anion- (vorzugsweise ABS, Ethersulfat, Olefinsulfonat) und/oder Niotensid (vorzugsweise Nonylphenyl-, Alkylpolyethoxylat) und Lipase, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 100 000 LU/g, aus *Pseudomonas plantarii* sowie gegebenenfalls Builder enthält.

40 In der europäischen Patentanmeldung EP 341 999 wird eine Tensidzusammensetzung beschrieben, die anionische Tenside sowie nichtionische Tenside enthält, welche aus Alkylenoxidaddukten an Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden und Fettaminen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül ausgewählt werden, wobei der Gehalt derartiger Niotenside, in denen höchstens 5 Alkoxylatgruppen pro Molekül enthalten sind, mindestens 30% beträgt, und in denen der Gesamtgehalt an Tensid 1 bis 30 Gew.-% beträgt und ferner Lipase in einer Menge von 0,005 bis 100 LU/mg bezogen auf die gesamte Tensidzusammensetzung 45 enthalten ist.

In der deutschen Patentanmeldung DE 41 06 880 wird eine Waschmittelzusammensetzung beschrieben, die einen feinteiligen, hydratisierten Zeolith, ein festes Alkalisilikat sowie Peroxybleichmittel, anionische, nichtionische und zwitterionische Tenside enthält, mit der Maßgabe, daß dieses Waschmittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate sowie frei von polymeren Carboxylaten und frei von Alkalicarboxylaten ist. Als nichtionisches Tensid wird vor allem ein Fettalkohol mit 5 Ethylenoxideinheiten verwendet.

Die oben genannten Waschmittel mit einem Buildersystem auf Basis von Zeolith und Na-Silikat sind zwar ökologisch besonders vorteilhafte Waschmittel, sie erfordern jedoch spezielle Produktionstechnologien, um deren Handhabbarkeit, z. B. die Pulvereigenschaften, zu gewährleisten, ohne daß dabei gleichzeitig die Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wenn ethoxylierte Alkohole mit niedrigem Ethoxylierungsgrad eingesetzt werden, da diese aufgrund ihres relativ niedrigen Siedepunktes bei den verwendeten Verarbeitungstemperaturen verdampfen können, so daß es zu Beeinträchtigungen bei der Verarbeitbarkeit und Leistungsfähigkeit der Wasch- und Reinigungsmittel kommen kann. Der einfache Ersatz der 60 niedrigethoxylierten Alkohole durch höherethoxylierte Alkohole kann unter Umständen zur Verschlechterung der Waschkraft führen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, das Gebiet der phosphatfreien Gerüststoffkombinationen für die Anwendung in Textilwaschmitteln weiterzuentwickeln, mit dem Ziel eine gute Handhabbarkeit, d. h. gute Pulvereigenschaften, des Waschmittels zu erreichen unter Beibehaltung der Leistungskraft des Waschmittels. 65 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Waschmittel, die als Gerüststoffe Zeolith und Na-Silikat enthalten sowie ein Gemisch aus höherethoxylierten und niedrigethoxylierten Tensiden zusammen mit Lipase, diesen Anforderungen entsprechen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Waschmittel, das feinteiligen, hydratisierten Zeolith, Alkalisilikat, nichtioni-

sche Tenside und Lipase, gegebenenfalls anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive enthält dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 10 Gew.-% niedrigethoxylierte, nichtionische Tenside und 1 bis 10 Gew.-% höherethoxylierte, nichtionische Tenside enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30% liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevmögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% und insbesondere 32 bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%.

Die Alkalisilikate werden als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Sie können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® (Henkel) im Handel erhältlich. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+y} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Zeolith : amorphes Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, mindestens 5 : 1 beträgt. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis amorphes Alkalisilikat : kristallines Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Natriumcarbonat enthalten.

Ferner können als Gerüststoffe auch polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate bzw. Carbonsäuren können im erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge bis zu 2 Gew.-% vorliegen.

Es kommen polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70% Acrylsäure und 50 bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als polymere Carboxylate bzw. Carbonsäuren können auch Terpolymere eingesetzt werden. Diese Terpolymere enthalten als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 — C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 — C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 — C_8 -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4 — C_8 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure insbesondere bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1 — C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2,1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen.

Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1 — C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines

Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen.

Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50%, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Terpolymer, das also aus den Salzen der monomeren Säuren, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen der monomeren Säuren, und Vinylalkohol oder einem Kohlenhydrat besteht. Die Terpolymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Sie werden zumeist in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in den deutschen Patentanmeldungen P 42 21 381.9 und P 43 00 772.4 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können wasserlösliche Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate enthalten. Es werden Salze von Polyphosphonsäuren wie neutral reagierende Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat verwendet. Die Phosphonate können in Mengen bis zu 1,5 Gew.-% eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch auf diese Zusätze verzichtet, so daß die erfindungsgemäßen Waschmittel einen rechnerischen Phosphorgehalt von 0% aufweisen.

Als weitere Bestandteile enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, ferner können anionische und zwitterionische Tenside enthalten sein. Die Tenside liegen im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln mit einem Gesamtgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 25 Gew.-% vor.

Als nichtionische Tenside enthält das erfindungsgemäße Waschmittel, insbesondere niedrigethoxylierte und höherethoxylierte nichtionische Tenside. Die nichtionischen Tenside können in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, vorliegen.

Die als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Fettalkohole weisen durchschnittlich 1 bis 6 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 8 bis 20 Mol Ethylenoxid auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Zu den bevorzugten niedrigethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 3 bis 5 EO-Einheiten. Zu den bevorzugten höherethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 12 bis 16 EO-Einheiten, z. B. ethoxylierter Talgalkohol. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte nichtionische Tenside und 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside. Die niedrigethoxylierten Alkohole und die höherethoxylierten Alkohole liegen in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1 vor.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die in Kombination mit den oben genannten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Alkylglykoside können in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Als Aniontenside kommen Sulfate und gegebenenfalls Sulfonate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Insgesamt können die Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 15 Gew.-% vorliegen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbesten der C_{12} – C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} – C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen, wie die äquivalenten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16} – C_{18} -Alk(en)ylsulfat in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die

Mittel daher Mischungen auf kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12} – C_{14} -Fettalkylsulfaten oder C_{12} – C_{16} -Fettalkylsulfaten mit C_{16} – C_{18} -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} – C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ozenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Mittel können bis zu 12 Gew.-% Alk(en)ylsulfate enthalten, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 – C_{21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 – C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} – C_{18} -Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumvermögens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Werden Tenside vom Sulfonat-Typ verwendet, kommen vorzugsweise C_9 – C_{13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemisch aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} – C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Diese Tenside können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%. Es kann aber auch auf Tenside vom Sulfonat-Typ ohne wesentliche Beeinträchtigung der Waschwirkung verzichtet werden.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} – C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel die Seifen in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

Bei der im erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Lipase handelt es sich um aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbare Enzyme. Solche sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 204 208, EP 214 761, EP 258 068, EP 407 225 oder der internationalen Patentanmeldung WO 87/859 bekannt. Brauchbare im Handel erhältliche Lipasen sind zum Beispiel Lipolase® und Lipozym®. Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 LU/g bis 900 LU/g ("Lipase-activity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 150 LU/g bis 800 LU/g und besonders bevorzugt 200 LU/g bis 450 LU/g aufweist.

Die Enzyme werden den erfindungsgemäßen Mitteln in an Trägerstoffe adsorbierter Form, in Hüllsubstanzen eingebettet oder in Form üblicher Granulate mit anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien, wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, den deutschen Offenlegungsschriften DT 20 32 766 oder DE 40 41 752 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 168 526, EP 170 360, EP 270 608 oder EP 304 331 beschrieben eingesetzt.

Zusätzlich zur erfindungswesentlichen Lipase können in den erfindungsgemäßen Mitteln weitere Enzyme, insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische enthalten sein. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Dabei können die Enzyme separat in bis zu vier getrennten Partikeln enthalten sein oder in Form von Mehrenzym-Granulaten, wie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 90/09440 oder WO 90/09428 sowie dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaissäure oder Diperdodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit H_2O_2 organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyläthylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanonylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierhilfsmitteln, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 90 Gew.-%, insbesondere von 94 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylenhendi-
 mittlere Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026
 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-
 1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 2 55 884 beschriebenen Verfahren
 hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Waschmittel an Bleichakti-
 vatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3
 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis
 5 Gew.-% beträgt, zählen Schaum-inhibitoren, optische Aufheller, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duft-
 stoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist bevorzugt
 ≤ 0 Gew.-%.

Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%,
 bezogen auf die Mittel, enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten
 Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind
 wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer
 Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der
 Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure
 Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate
 und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.
 Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie
 Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaum-inhibitoren
 zuzusetzen. Als Schaum-inhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Her-
 kunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₁₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schaum-inhibitoren
 sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kiesel-
 säure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder
 Bistearylethylendiamid. Vorteilhafterweise werden auch Gemische verschiedener Schaum-inhibitoren verwen-
 det, z. B. solche aus Siliconen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaum-inhibitoren, insbeson-
 dere Silikon- oder Paraffin-haltige Schaum-inhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare
 Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden
 bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten pulverförmige oder granulare Waschmittel 1 bis 5 Gew.-%
 niedrigrhoxylierte nichtionische Tenside, 1 bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside, 8 bis
 10 Gew.-% andere Tenside, 30 bis 40 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren
 Teilchengröße von 2,0 bis 3,8 µm, 2 bis 10 Gew.-% amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis
 Na₂O : SiO₂ von 2,0 bis 2,8 oder einer Mischung aus dem genannten amorphen Natriumsilikat mit kristallinem
 Schichtsilikat, vorzugsweise β-Natriumdisilikat oder δ-Natriumdisilikat, 18 bis 30 Gew.-% Peroxybleichmittel,
 vorzugsweise Perborat, und 1 bis 3 Gew.-% eines Bleichaktivators, vorzugsweise TAED oder DADHT, sowie
 100 bis 900 LU/g Lipase.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen,
 Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Dabei ist es möglich, die Gerüststoffe Zeolith
 und Alkalisilikat einzeln in an sich bekannter Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel einzuarbeiten.

Vorzugsweise bestehen die schüttfähigen pulverförmigen oder granularen Präparate aus einem trockenen
 homogenen Gemisch von mindestens zwei Pulverkomponenten, wovon die erste als sprühgetrocknetes Granu-
 lat vorliegt. Es ist durch eine in konventioneller Weise durchgeführte Sprühtrocknung eines Slurries erhältlich,
 der zumindest die anionischen Tenside und den Zeolith in einer wäßrigen Suspension sowie gegebenenfalls
 nichtionische Tenside enthält. Bleichmittel wie Perborat werden wie üblich wegen ihrer thermischen Empfind-
 lichkeit nicht zusammen mit den Bestandteilen der ersten Pulverkomponente sprühgetrocknet, sondern erst
 nachträglich dem Sprühprodukt zugemischt. Die pulverförmigen Alkalisilikate werden wegen der bekannten
 Zeolith/Alkalisilikat-Unverträglichkeit unter Sprühtrocknungsbedingungen nicht mit dem zeolithhaltigen Slurry
 sprühgetrocknet. Ebenso werden die gegebenenfalls vorhandenen Schichtsilikate vorzugsweise nicht sprühge-
 trocknet, sondern in granularer Form oder adsorbiert an einen Träger, der beispielsweise aus Sulfat und/oder
 Carbonat besteht, zugemischt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der Enzymparti-
 kel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen,
 wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise
 verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside aber auch Farb- und Duftstoffe gehören,
 durch Aufsprühen zugemischt werden können. Falls das erfindungsgemäße Waschmittel außer den enzymati-
 schen Wirkstoffen weitere Komponenten enthalten soll, ist es bevorzugt, diese Komponenten, soweit sie
 thermisch belastbar sind, in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung
 in ein Pulverprodukt zu überführen und dieses mit den enzymatischen Wirkstoffen und gegebenenfalls weiteren
 thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere Bleichmittel, beispielsweise Alkaliperborate oder
 Alkalipercarbonat, zu rechnen sind, zu vermischen. Auch die Einarbeitung der sonstigen Bestandteile durch
 Zumischen eines diese enthaltenden Granulats beziehungsweise Extrudats zu den weiteren Bestandteilen ist
 möglich und insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln mit relativ hohem Schüttgewicht von vorzugswei-
 se 650 g/l bis 900 g/l bevorzugt.

Beispiele

Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung hergestellt und getestet. Die an erster bis sechster Stelle genannten Bestandteile sowie Zeolith NaA und Natriumsulfat wurden zu einem wäßrigen Sprühansatz gemischt und in einem Versuchsturm sprühgetrocknet. Das Perborat, der Bleichaktivator sowie die Enzymgranulate wurden dem Sprühprodukt nachträglich zugemischt.

Beispielhafte Rezepturen der eingesetzten Waschmittel sind in Tabelle 1 aufgeführt, wobei Rezeptur A einer Zusammensetzung gemäß DE 41 06 880, Rezeptur B einer Vergleichszusammensetzung, die weder dem Stand der Technik noch zu der Erfindung zuzuordnen ist, C und D einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung entsprechen.

Tabelle 1

Rezepturbeispiele

Gew.-% Bestandteile	A	B	C	D
Zeolith NaA (wasserfreie AS)	38,0	38,0	38,0	38,0
mittlere Teilchengröße 3,3 µm				
amorphes Natriumsilikat	5,5	5,5	5,5	5,5
Na ₂ O : SiO ₂ = 1 : 2,0				
Soda	0	0	3	3
Na-Polycarboxylat (Sokalan CP5(R)) ¹	0	0	0	2
Dehydol(R) LST 80/20 ²	4,5	2,5	2,5	2,5
Dehydol(R) TA 14 ³	0	2,0	2,0	2,0
Lipolase(R) 30T ⁴	0	0	1,0	1,0
C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat (ABS)	7,5	7,5	0	0
C _{16/18} -Fettalkylsulfat (FAS)	0	0	7,5	7,5
Natriumperborat-Tetrahydrat	25,0	25,0	25,0	25,0
TAED	2,0	2,0	2,0	2,0
Rest (Parfüm, Silikonöl, optische Aufheller, Natriumsulfat, Wasser)				

1 Sokalan CP5(R) ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer-Natriumsalz, Handelsprodukt der Firma BASF, Deutschland)

2 Dehydol LST ist ein Gemisch aus 80 % eines ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit durchschnittlich 5 EO-Einheiten und 20 % eines ethoxylierten C₁₂-C₁₄-Fettalkohols mit durchschnittlich 3 EO-Einheiten.

3 Dehydol TA 14 ist ein ethoxylierter C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 14 EO-Einheiten.

4 Lipolase 30T ist ein Handelsprodukt der Firma NOVO, Aktivität 30 000 LU/g.

Die oben angegebenen Rezepturen A, B und D wurden auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und 0,5 kg Testgewebe beschickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscheforschungsanstalt Krefeld), Nessel, Wirkware (Baumwolltricot) und Frotteegewebe verwendet. Waschbedingungen: Leitungswasser von 23°d (Äquivalent 230 mg CaO/l), Hauptwaschgang 8,0 g/l bei 25 bis 90°C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90°C), Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1 : 4, fünfmaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Die Testgewebe waren mit bleichbaren und durch Enzyme abbaubare Anschmutzungen versehen. Die Anwendung des Pulverwaschmittels, das eine erfindungsgemäße Gerüststoffkombination enthielt, lieferte vergleichbare bis bessere Ergebnisse bezüglich des Weißgrades als das Pulverwaschmittel, das eine standardgemäße Gerüststoffkombination enthielt (Messung des Weißgrades: Zeiss-Reflektometer, 465 nm, Ausblendung des Aufheller-Effektes).

Anschmutzungen: Fett-/Pigment-Anschmutzungen

Die Versuche wurden jeweils dreimal wiederholt. Die angegebenen Remissionswerte spiegeln die Durchschnittswerte über alle Messungen wieder. Das gewaschene Testgewebe wurde auf den Restfettgehalt untersucht. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel die größte Menge an Fett auf dem Testgewebe entfernt werden konnte.

Primärwaschwirkung 40°C

Rezeptur	% Remission Make-up
A	68,6
B	64,7
D	68,5

± 2 % R sind signifikant

Fettentfernung 40°C (Bratenfett)

Rezeptur	mg extrahiertes Restfett
A	85,5
B	108,7
D	73,3

Patentansprüche

1. Waschmittel, das feinteiligen, hydratisierten Zeolith, Alkalisilikat, nichtionische Tenside und Lipase, gegebenenfalls anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive enthält **dadurch gekennzeichnet**, daß es 1 bis 10 Gew.-% niedrigethoxylierte, nichtionische Tenside und 1 bis 10 Gew.-% höherethoxylierte, nichtionische Tenside enthält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die niedrigethoxylierten, nichtionischen Tenside von primären C₁₂—C₁₈-Alkoholen mit durchschnittlich 1 bis 6 Ethoxy-Einheiten ableiten.

3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die höherethoxylierten, nichtionischen Tenside von primären C₁₆—C₁₈-Alkoholen mit durchschnittlich 8 bis 20 Ethoxy-Einheiten ableiten.

4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte, nichtionische Tenside enthält.

5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% höherethoxylierte, nichtionische Tenside enthält.

6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 100 bis 900 LU/g, vorzugsweise 150 bis 800 LU/g, Lipase enthält.

7. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigethoxylierten,

nichtionischen Tenside und die höherethoxylierten, nichtionischen Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 1 vorliegen.

8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 65 Gew.-% Zeolith und 1 bis 15 Gew.-% Alkalisilikat, jeweils bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu Alkalisilikat, jeweils bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, 4 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

9. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 32 bis 45 Gew.-% Zeolith, bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, 2 bis 8 Gew.-% Alkalisilikat, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz und 200 bis 450 LU/g Lipase enthält.

10. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte nichtionische Tenside, 1 bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside, 8 bis 10 Gew.-% andere Tenside, 30 bis 40 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 bis 3,8 µm, 2 bis 10 Gew.-% amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 2,0 bis 2,8 oder einer Mischung aus dem amorphen Natriumsilikat mit kristallinem Schichtsilikat, vorzugsweise β -Natriumdisilikat oder δ -Natriumdisilikat, 18 bis 30 Gew.-% Peroxybleichmittel, vorzugsweise Perborat, und 1 bis 3 Gew.-% eines Bleichaktivators, vorzugsweise TAED oder DADHT, sowie 100 bis 900 LU/g Lipase enthält.